

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-149340

⑫ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)7月8日
 B 29 C 65/02 2114-4F
 B 32 B 15/08 2121-4F
 B 29 L 9:00 4F 審査請求 有 発明の数 1 (全1頁)

⑭ 発明の名称 ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

⑮ 特 願 昭59-272013

⑯ 出 願 昭59(1984)12月25日

⑰ 発 明 者 田 中 厚 夫 徳山市江の宮町5番2号
 ⑱ 発 明 者 英 哲 広 下松市大字西豊井1963番地
 ⑲ 発 明 者 久 保 田 治 則 山口県熊毛郡熊毛町大字呼坂418番地の54
 ⑳ 発 明 者 乾 恒 夫 徳山市西北山7417番地
 ㉑ 出 願 人 東洋鋼板株式会社 東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
 ㉒ 代 理 人 弁理士 小林 正

明 細 書

1. 発明の名称

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

2. 特許請求の範囲

二軸配向ポリエタレンテフタレート樹脂の融点 (T_m) ~ ($T_m + 100^\circ\text{C}$) に加熱された金属板の片面あるいは両面に、PET-BO フィルムをラミネートするに際し、ラミネートロールの表面温度を $30 \sim 180^\circ\text{C}$ にコントロールしたラミネートロールによりラミネート後、10秒以内に 100°C 以下に冷却し、上層にPET-BO樹脂層を有し、下層に無配向PET樹脂層を有して、PET-BO樹脂層の厚みが全PET樹脂層の15~95%であることを特徴とするポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法に関し、詳しくは、二軸配向ポリエ

タレンテフタレート樹脂フィルム (以下PET-BOフィルムとよぶ) の融点以上に加熱された金属板にPET-BOフィルムをラミネートし、上層にPET-BO樹脂層、下層に無配向PET樹脂層を有したポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法に関するものである。

(従来の技術)

従来、熱可塑性フィルムを金属板にラミネートした金属板は、電気部品、家具、収納ケース、内外装建材等種々の分野で広く使用されている。一般に金属板に熱可塑性フィルムを連続的にラミネートする方法として以下の方法がよく知られている。一つは、金属板表面に接着剤をロールコーター等で塗布した後、溶剤等の揮発性物質を蒸発せしめた後、ラミネートして直ちに冷却するか、あるいはさらに後加熱処理を施して冷却する方法である。他の一つは、熱可塑性樹脂に予め溶剤等を導入して熱接着可能な熱可塑性樹脂フィルムをラミネートする方法である。

一例としては、塩化ビニル樹脂フィルムを接着

BEST AVAILABLE COPY

剤を用いて鋼板にラミネートした塩化ビニル樹脂、
被覆鋼板、ポリオレフィンフィルムを金属板にラ
ミネートしたもの（特開昭53-141786）、
共重合ポリエステルフィルムを金属板にラミネ
ートしたもの（特公昭57-23584）あるいは、
ポリエステルフィルムを接着剤を用いて金属板に
ラミネートしたもの（特開昭58-39448）
などがある。

（発明が解決しようとする問題点）

しかし、塩化ビニル樹脂被覆鋼板は、耐熱性、
表面傷つき性に関して満足のいくものではなく、
ポリオレフィン樹脂被覆鋼板は、耐熱性、耐食性
が劣り、共重合ポリエステル樹脂被覆鋼板は、コ
ストが高く実用性に欠ける欠点を有していた。ま
た、ポリエステルフィルムを接着剤を介して金属
板にラミネートした金属板は、接着剤塗布工程お
よび溶剤等の揮発性物質を蒸発させるオープン設
備等が必要となり作業性が著しく低下していた。

このように、従来発明された熱可塑性樹脂被覆
金属板は一長一短を有しておりいずれも満足のい

などの特性が優れたものである。

一般に、PET-BOフィルムは、配向結晶を
有しているため、水分、各種イオンの透過性に対
して優れたバリアー性を有しているため各種包装
材料分野に用いられてきた。又機械的特性及び耐
熱性が著しく優れているため磁気テープ分野、電
気絶縁分野など幅広く用いられてきたが、高配向
結晶を有しているため接着剤なしでは全く被
着体への接着性を有さない欠点を有していた。一
方PET-BOフィルムを融点以上に加熱し、急
冷することによって得られる無配向、無定形状態
のPET樹脂は、特公昭49-34180に示さ
れるように金属板同志の接着剤として用いられる
程度優れた接着力を有している。しかしながら、無
配向、無定形状態のPET樹脂は、水分、各種イ
オンの透過性に対して著しくバリアー性が低下し、
又、機械的強度も大幅に低下するといった欠点を
有している。このようにPET樹脂は、配向結晶
の有無によって大きく異なった性質を有している。

本発明の方法で得られるポリエステル樹脂フ

ィルムは、

（問題点を解決するための手段）

本発明は、このような背景から、耐食性、加工
性、電気絶縁性、耐熱性、耐薬品性などの特性に
優れたPET-BOフィルムに着眼し、PET-
BOフィルムを接着剤等を使用することなく金
属板にラミネートしたポリエステル樹脂フィルム
被覆金属板を提供することを目的としたものであ
って、つぎのような特徴と効果を有するものであ
る。

すなわち、本発明の方法は、PET-BOフ
ィルムの融点あるいはそれ以上に加熱された金属板
の片面あるいは両面に、PET-BOフィルムを
連続的かつ高速でラミネートし、急冷することを
特徴とするものであって、本発明の方法で得られ
たポリエステル樹脂フィルム被覆金属板は、金属
板との界面付近のみが、二軸配向結晶がくずれ、
薄い無配向、無定形状態となり、表面は二軸配向
結晶層が残存しているという、いわゆる二層構造
化しており、加工密着性、加工耐食性、耐薬品性

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の加工密着性、加工耐食性が優
れている原因は、すでに記したように、金属板と接
触している面に接着力の優れた無配向、無定形P
ET樹脂層がうすく均一に形成されていること、
無配向、無定形PET樹脂層の上層には、水ある
いは各種イオンに対してバリアー性能を有し、か
つ、機械的特性の優れたPET-BO樹脂層が平
在し両者がうまくバランスしているためと考えら
れる。

本発明によるポリエステル樹脂フィルム被覆金
属板は、加工密着性、加工耐食性、耐熱性、電気
絶縁性などの多くの優れた特性を有しているため、
缶蓋、絞り缶、2回絞り缶等の缶用材のみならず、
PET樹脂の電気絶縁性、耐熱性を利用して電
気製品部材としても通用できるものである。

以下、本発明の内容について詳細に説明する。
まず、PET-BOフィルムとしては、ポリエチ
レングリコールとテレフタル酸の重合体であ
って、公知の押し出し加工後フィルム収容され、
その後、縦、横二軸方向に延伸された後、熱固定

工程を阻むものであって、フィルム厚みとしては、特に制限するものではないが、5～300 μ mが好ましい、フィルムの厚みが5 μ m以下の場合、ラミネート作業性が著しく低下するとともに、ラミネート後、無配向、無定形PET樹脂層と二軸配向PET樹脂層とにうまくバランスさせることは非常に困難となる。一方300 μ m以上になった場合は、加工耐食性、電気絶縁性などの特性は確保されるものの経済性に劣る。これらのフィルムは、必要に応じて、熱、光安定剤、酸化防止剤、顔料、帯電防止剤などの添加剤の添加、あるいは、接着力改善のためにコロナ放電処理等の活性化処理を施しても差支えない。

つぎに、本発明に用いられる金属板としては、シート状およびコイル状の鋼板、鋁箔、鉄箔およびアルミニウム板、アルミニウム箔または、該金属板に表面処理を施したものがあげられる。特に下層が金属クロム、上層がクロム水酸化物の二層構造をもつ電解クロム酸処理鋼板、極薄めっき鋼板、極薄鉄合金被覆鋼板、極薄クロムめ

き鋼板、ニッケルめっき鋼板、銅めっき鋼板、三層めっき鋼板、クロム水酸化物被覆鋼板、カルボキシル基等の活性基あるいはヤシード基を有した有機物処理鋼板あるいはリン酸塩処理、クロメート処理あるいは前述の有機物処理を施したアルミニウム板はPET-BOフィルムとの接着力に特に優れているので、本発明において用いられる金属板として適している。さらにつぎに示す二層および三層被覆鋼板、合金めっきおよび複合めっき鋼板も適している。その例として、クロメート処理、リン酸塩処理、クロム-クロメート処理あるいは有機物処理を施したこれらの合金めっき鋼板、これらの合金の二層あるいは三層めっき、ニッケル銅のような合金めっき鋼板、少量のニッケル、コバルト、鉄、クロム、モリブデンの少くとも一種を金属状あるいは化合物で含む複合三層めっき鋼板などがあげられる。

つぎに、本発明における重要な因子の1つであるPET-BOフィルムをラミネートする直前の金属板の温度は、PET-BOフィルムの融点

(T_m)～(T_m+100) $^{\circ}$ Cにすることが必要である。なお、ここでいう融点(T_m)とは、10 $^{\circ}$ C/分の加熱速度での示差走査熱量計(DSC)の吸熱ピークから求めるものであって、吸熱ピークの最大深さを示す点を T_m とよぶ。金属板の温度が T_m 以下の温度であると、ラミネートしたPET-BOフィルムの金属板と接する面においてPET-BOフィルムが十分に無配向、無定形化せず十分な接着力が得られない。一方、(T_m+100) $^{\circ}$ C以上に金属板を加熱した場合、ラミネートしたPET-BOフィルム的大部分が無配向、無定形化してしまい加工耐食性、電気絶縁性等の特性も低下してしまう。また、(T_m+100) $^{\circ}$ C以上の温度になると、金属板の形状(平坦度)もくずれやすくなる。

つぎに、PET-BOフィルムを金属板にラミネートする際のラミネートロールの表面温度も本発明における重要な因子である。すなわち、本発明のPET-BOフィルムの二層構造化は、ラミネートロールニップにPET-BOフィルムが接

しているごく短時間の間で一時的に決定されてしまう。すなわち、PET-BOフィルムを高温加熱された金属板にラミネートした時、PET-BOフィルム中に温度勾配が生じ、金属板側が高温で、ラミネートロール側が低温になっている。ラミネートロール通過中、PETフィルム中には温度勾配が生じ続け、金属板の温度は、PETフィルムの配向結晶の融解熱およびラミネートロールからの吸熱により低下してくる。そして、ラミネート金属板がラミネートロールのニップより出た瞬間には、PETフィルム中には温度勾配がなくなり、金属板の温度と一致する。従って、ラミネートロール通過中に、金属板の温度をPET-BOフィルムの二軸配向の破壊開始温度(T_0)以下に下げてやる必要がある。かかる条件を作り出すためには、ラミネートロールの表面温度は特に重要な因子である。すなわち、ラミネートロールの表面温度を30～180 $^{\circ}$ C、より好ましくは50～150 $^{\circ}$ Cにコントロールしてやる必要がある。ラミネートロールの表面温度が180 $^{\circ}$ C以上にた

ると、PET-BOフィルムを金属板にラミネートした時、PET-BOフィルムの厚みによっても異なるが、フィルム中の全層に亘り二軸配向結晶がくずれ、加工耐食性、電気絶縁性等が低下してくる。一方、ラミネートロールの表面温度を30℃以下にしようとした場合は、ラミネートロール自身を外部冷却など特別の冷却装置を付設してやる必要があり設備が大規模になり好ましくない。このラミネートロールの表面温度の管理は、ラミネート速度をあげるとより重要になってくる。ラミネートロールの材質は、クロムめっきロール、セラミックロール、ゴムロールいずれも使用可能であるが、高速で美麗にラミネートするためには、ゴムロールが好ましい。ゴムロールのゴム材質については、特に規制するものではないが、熱伝導性、耐熱性に優れたシリコンロールが好ましい。

つぎに、PET-BOフィルムを金属板にラミネートした後の冷却条件も本発明において重要な因子である。すなわち、ラミネート後10秒以内にポリエステル樹脂フィルム被覆金属板を100

℃以下に急冷することも重要で、もし長時間100℃以上の温度に保たれた場合は、ラミネート時に金属板界面に生成した無配向、無定形PET樹脂層が粗大球晶化し加工密着性、加工耐食性が大きく低下してくる。急冷する方法は、特に規制するものではないが、水中浸漬法、水スプレー法などが好ましい。

つぎに、金属板を加熱する方法としては、公知の熱風伝熱方式、缶沉加熱方式、誘導加熱方式、ヒートロール伝熱方式などがあげられ、特に制限するものではないが、設備費、設備の簡素化、及び短時間昇温特性を考慮した場合、ヒートロール伝熱方式が好ましい。

つぎに、PET-BOフィルムを金属板にラミネート後の無配向、無定形PET樹脂の生成量も重要な因子で、PET-BO樹脂の厚みが全PET樹脂層の15～95%であることが重要である。PET-BO樹脂層の厚みが、全PET樹脂層の95%以上の場合は、加工密着性が劣り特に硬張り加工等を施すと剥離しやすくなる。一方、15

%以下になると、加工性、耐食性、電気絶縁性などが著しく低下してくる。このように、二軸配向結晶残存量は重要な因子であるが、二軸配向結晶残存量を求める手段としては、複屈折法、密度法、X線回折法などがあるが、例えばX線回折法によりつぎのようにして求められる。

- (1) ラミネート前のPET-BOフィルムおよびラミネート後のPETフィルムについてのX線回折強度を $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ の範囲で測定する。
- (2) $2\theta = 20^\circ$, $2\theta = 30^\circ$ におけるX線回折強度曲線を直線で結びベースラインとする。
- (3) $2\theta = 26^\circ$ 近辺にあらわれるシャープなピーク高さをベースラインより測定する。
- (4) ラミネート前のフィルムのピーク高さを I_a 、ラミネート後のフィルムのピーク高さを I_b としたとき、 $I_b/I_a \times 100$ を二軸配向結晶残存量とする。

(実施例)

以下、実施例にて詳細に説明する。

実施例 1

板厚0.23mmの冷延鋼板を70 g/l水酸化ナトリウム溶液中で電解脱脂し、100 g/l硫酸溶液で酸洗し水洗した後、無水クロム酸30 g/l、フッ化ナトリウム15 g/lの溶液中で、電流密度20 A/dm²、電解液温度30℃の条件で陰極電解処理を施し、80℃の温水を用いて湯洗し、乾燥した。

このように処理された巾300mmの符状電解クロム酸処理鋼板に厚さ16 μmのPET-BOフィルム(商品名 ルミラー 東レ社)をつぎの条件で連続的に両面ラミネートした。

符状鋼板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板の温度 290℃
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 max 90℃
ラミネートされた鋼板が100℃
以下へ冷却されるまでの時間 2秒

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆鋼板の二軸配向結晶量は、X線回折法により以下の条件で算出した。

回折条件 ターゲット: Cu
電圧 40 KV
電流 20 mA

二軸配向量の算出方法

- (1) ラミネート前のフィルム及びラミネート後の被覆金属板について各々 $2\theta = 20 \sim 30^\circ$ の範囲で測定した。
- (2) $2\theta = 20^\circ$, $2\theta = 30^\circ$ における X 線回折強度曲線を直線で結びベースラインとした。
- (3) $2\theta = 26^\circ$ 近辺にあらわれるシャープなピークのピーク高さをベースラインより測定した。
- (4) ラミネート前のフィルムのピーク高さを I_a 、ラミネート後のフィルムのピーク高さを I_b としたとき、 $I_b/I_a \times 100$ を二軸配向結晶残存量とした。

実施例 2

実施例 1 と同様の冷延鋼板を、実施例 1 と同様の前処理を施した後、硫酸銅 25 g/l、フェノー

ル 25 g/l、硫酸ニッケル (6 水塩) 25 g/l、ホウ酸 40 g/l からなるワット浴を用いて、電流密度 10 A/dm^2 、浴温 45°C の条件で、 0.6 g/m^2 のニッケルめっきを施した。水洗後、重クロム酸ソーダ 30 g/l の溶液中で、電流密度 10 A/dm^2 、電解液温度 45°C の条件でクロメート処理を施し、水洗、乾燥した。この巾 300 mm のニッケルめっき帯状鋼板に厚さ $188 \mu\text{m}$ の PET-BO フィルム (商品名 ルミラー: 東レ製) をつぎの条件で連続的に両面ラミネートした。

帯状鋼板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板の温度 350°C
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 120°C
ラミネートされた鋼板が 100°C

以下へ冷却される迄の時間 8 秒

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆鋼板の二軸配向結晶量は、実施例 1 と同様な手法で X 線回折法により求めた。

ルスルフェン酸 (60 水溶液) 15 g/l、ニトキシ化オクタフトールスルフェン酸 2 g/l の電解液を用い、電流密度 20 A/dm^2 、電解液温度 40°C の条件で、 0.3 g/m^2 の銅めっきを施し、水洗、乾燥した。この巾 300 mm の銅めっき帯状鋼板に厚さ $38 \mu\text{m}$ の PET-BO フィルム (商品名 ルミラー: 東レ製) をつぎの条件で連続的に両面ラミネートした。

帯状鋼板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前の鋼板の温度 280°C
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 160°C
ラミネートされた鋼板が 100°C

以下へ冷却される迄の時間 3 秒

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆鋼板の二軸配向結晶量は、実施例 1 と同様な手法で X 線回折法により求めた。

実施例 3

実施例 1 と同様の冷延鋼板を、実施例 1 と同様の前処理を施した後、塩化ニッケル (6 水塩) 40

実施例 4

板厚 0.30 mm のアルミニウム板を 30 g/l の炭酸ソーダ溶液中で陰極電解脱脂し、水洗後、リン酸 60 g/l、クロム酸 10 g/l、フッ化ナトリウム 5 g/l からなる浴を用いて、浴温 25°C で浸漬処理後、水洗、乾燥した。この巾 300 mm の帯状アルミニウム板に厚さ $75 \mu\text{m}$ の PET-BO フィルム (商品名 ダイアホイル: ダイアホイル製) をつぎの条件で連続的に両面ラミネートした。

帯状アルミニウム板の加熱方法 ヒートロール加熱
ラミネート直前のアルミニウム板の温度 300°C
ラミネートロール シリコンロール
ラミネートロールの表面温度 40°C
ラミネートされたアルミニウム板が 100°C 以下へ冷却される迄の時間 1 秒

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆アルミニウム板の二軸配向結晶量は、実施例 1 と同様な

手法でX線回折法により求めた。

実施例 5

板厚0.30mmのアルミニウム板を30ml/lの炭酸ソーダ溶液中で陰極電解処理し、水洗後30g/lの重クロム酸ナトリウム溶液を用い、クロメート処理を施し、水洗、乾燥した。この市300mmの帯状アルミニウム板に厚み25μmのPET-BOフィルム（商品名 ダイヤホイル：ダイヤホイル製）をつぎの条件で連続的に両面ラミネートした。

帯状アルミニウム板の加熱方法

..... ヒートロール加熱
ラミネート直前のアルミニウム板の温度
..... 270℃
ラミネートロール..... シリコンロール
ラミネートロールの表面温度..... 120℃
ラミネートされたアルミニウム板が
100℃以下へ冷却されるまでの時間..... 5秒
得られたポリエステル樹脂フィルム被覆アルミニウム板の二軸配向結晶量は、実施例1と同様な

フィルムを用いて、ラミネート温度を除き、他は同じ条件でラミネートした。

ラミネート直前のアルミニウム板の温度
..... 255℃
得られたポリエステル樹脂フィルム被覆アルミニウム板の二軸配向結晶量は、実施例1と同様な手法でX線回折法により求めた。

比較例 4

実施例5と同じアルミニウム板、PET-BOフィルムを用いて、ラミネート温度を除き、他は同じ条件でラミネートした。

ラミネート直前のアルミニウム板の温度
..... 405℃
得られたポリエステル樹脂フィルム被覆アルミニウム板の二軸配向結晶量は、実施例1と同様な手法でX線回折法により求めた。

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板はつぎに示す試験法で評価し、その結果を第1表に示した。

(1) 金属板のめっき量の測定

蛍光X線法でめっき量、皮膜量を測定した。

手法でX線回折法により求めた。

比較例 1

実施例1と同様のPET-BOフィルムを用いてラミネートロールの表面温度を除き同じ条件でラミネートした。

ラミネートロールの表面温度..... max 2:

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆二軸配向結晶量は、実施例1と同様な手法で回折法により求めた。

比較例 2

実施例1と同様のPET-BOフィルムを用いてラミネート後の冷却条件を除き、同じ条件でラミネートした。

ラミネートされた鋼板が100℃

以下へ冷却されるまでの時間..... 2

得られたポリエステル樹脂フィルム被覆二軸配向結晶量は、実施例1と同様な手法で回折法により求めた。

比較例 3

実施例4と同じアルミニウム板、PET-

(2) 金属板とポリエステル樹脂フィルムの力

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板を直径φの円板に打ち抜き、絞り比2.0で円筒状カップに絞り加工を施した後、100℃の沸騰水中で熱水処理を施した後、胴部におけるポリエステル樹脂フィルムの剥離程度を、剥離なしを5割全面剥離を1点として5段階に分けた。

(3) 加工耐食性

上記(2)項で述べた円筒状カップにpH2.2に調整されたクエン酸を50ml入れ、55℃で30日間置き導出液あるいは溶出アルミニウムを測定し又、同様のカップに3%NaClを入れ55℃で3日間放置後肉眼観察により腐食状況を調査した。

第1表 本発明実施例の特性

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	
	基板	銅板	銅板	銅板	アルミ ニウム板	アルミ ニウム板	銅板	銅板	アルミ ニウム板	アルミ ニウム板
金属板	重量 (g/m ²)	Cr ³⁺ 0.11 *1 Cr ³⁺ 0.015	*2 Sn 0.3	Ni 0.6 Cr ³⁺ 0.004	P 0.013 Cr ³⁺ 0.015	Cr ³⁺ 0.017	Cr ³⁺ 0.015	Cr ³⁺ 0.015	Cr ³⁺ 0.015	Cr ³⁺ 0.017
ポリエステル樹脂 フィルムの厚さ		16μm	38μm	188μm	75μm	25μm	16μm	16μm	75μm	25μm
二軸配向PET膜厚 (%)		15	60	85	70	50	3	15	98	0
膜厚力		5	4	4	5	5	5	3	1	3
クエン酸 テスト	浮出液 またはアル ミニウム量 (ppm)	0.02	浮出せず	浮出せず	浮出せず	浮出せず	9.5	2.6	—	1.5
食塩水 テスト	金属板の 腐食状況	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし	部分的に 浮腫発生	部分的に 黒褐色腐 蝕発生	—	部分的に 孔食

注 *1 Cr³⁺は金属クロムを、Cr³⁺はクロム水和酸化物中のクロムを示す。

*2 めっきされたSnの大部分は加熱によって鉄-錫合金となる。

(発明の効果)

かくして得られた片面あるいは両面にPET—
BOフィルムをラミネートした金属板は、加工耐
食性、加工密着性に優れているため、容器用材料、
建材部材、電機部品材等幅広い用途に運用できる
ものである。

特許出願人 東洋鋼板株式会社

代理人 小林 正



(19) JAPAN PATENT OFFICE (JP)

(12) EARLY DISCLOSURE PATENT GAZETTE (A)

BEST AVAILABLE COPY

(11) Early Disclosure Number	Sho 61-149340 <=149340/86>
(51) Int. Cl. ⁴	Patent Office Internal Filing Numbers
B 29 C 65/02	2114-4F
// B 29 B 15/08	2221-4F
B 29 L 9:00	4F
(43) Date of Disclosure	July 8, 1986
Examination requested	Yes
Number of inventions	1
(Total number of pages of Japanese document	7)
(54) Title of the Invention	Method of manufacture of metal sheet coated with polyester resin film
(21) Number assigned to Application	Sho 59-272013 <=272013/84>
(22) Date of Application	December 25, 1984
(72) Inventors	Atsuo Tanaka 5-2, Enomiya-cho, Tokuyama-shi. Akihiro Hanabusa 1963, Oaza Nishi Toyoi, Kudamatsu-shi. Harunori Kubota 416-54, Oaza Tobizaka, Kumage-cho, Kumage-gun, Yamaguchi-ken. Tsuneo Inui 7417, Nishikitayama, Tokuyama-shi.
(71) Applicants	Toyo Kohan Kabushiki Kaisha <Toyo Kohan Co., Ltd.>, 1-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo.

SPECIFICATION

1. TITLE OF THE INVENTION

Method of manufacture of metal sheet coated with polyester resin film.

2. CLAIM

Method of manufacture of metal sheet coated with polyester resin film, characterized in that when one or both sides of a metal sheet heated to the melting-point of biaxially oriented polyethylene terephthalate resin (T_m) - ($T_m+100^\circ\text{C}$) is/are laminated with PET-BO film, lamination is effected by a laminating roll of which the surface temperature has been controlled to $30-180^\circ\text{C}$, after which the sheet is cooled within 10 seconds to below 100°C , such that the sheet has an upper layer of PET-BO resin and a lower layer of unoriented PET resin, and the thickness of the layer of PET-BO resin is 15-95% of that of the whole layer of PET resin.

3. DETAILED EXPLANATION OF THE INVENTION

[Field of industrial use]

This invention relates to a method of manufacture of metal sheet coated with a polyester resin film. In more detail, it relates to a method of manufacture of a metal sheet coated with polyester resin film, whereby a metal sheet heated to at least the melting-point of biaxially oriented polyethylene terephthalate resin is laminated with PET-BO film, and this metal sheet then has an upper layer of PET-BO resin and a lower layer of unoriented PET resin.

(Prior art)

Metal sheets laminated with thermoplastic film have been widely used hitherto for electrical parts, furniture, casings, interior and exterior finishing material for use in construction, etc. The following methods of laminating thermoplastic material on to metal sheet are generally known. One method is to smear the surface of the metal sheet with adhesive by means of a 'roller coater', evaporate a volatile substance on it such as a solvent, and then carry out the laminating, which is followed immediately by cooling, or else post-heat treatment can be applied, followed then by cooling. Another method is to laminate thermoplastic resin film which has the capability of thermal adhesion. This method involves the prior introduction of a polar group into the thermoplastic resin.

Examples are: a metal sheet coated with vinyl chloride resin, which is laminated to the sheet using a film of vinyl chloride resin as adhesive, a metal sheet laminated with polyolefin film (laid-open Japanese Patent Application No. Sho 53-141736 (=141736/73)), a metal sheet laminated with copolymer polyester film (published Japanese Patent No. Sho 57-23584 (=23584/32)), or a metal sheet laminated with polyester film, using an adhesive (laid-open Japanese Patent Application No. Sho 58-39446 (=39446/63)).

(Problems which the invention aims to solve)

However, vinyl chloride resin-coated steel sheet was not satisfactory in respect of liability to surface defects and heat-resistance, polyolefin resin-coated steel sheet had inferior heat-resistance and corrosion-resistance, and copolymer polyester resin-coated steel sheet was too costly to be of much use in practice. Metal sheet laminated with polyester film via an adhesive involves the extra process for applying the adhesive, and an oven for evaporating the volatile substance (solvent, etc.), all of which considerably reduces workability.

Thus the metal sheets coated with thermoplastic resin that have been the subject of inventions hitherto have all had both merits and demerits, and none of them has been fully satisfactory.

(Means to solve the problems)

The invention takes account of the excellence of PET-BO film in several respects, such as corrosion-resistance, workability, electrical insulation properties, heat-resistance, resistance to chemicals, etc. Its aim is to provide a metal sheet coated with polyester resin film whereby PET-BO film is laminated on to a metal sheet without the use of an adhesive, and it has the following distinctive features and effects.

The method of the invention is characterized, that is to say, in that PET-BO film is laminated, continuously and at high speed, to one side or both sides of a metal sheet which has been heated to or above the melting-point of the PET-BO film, and this is followed by rapid cooling. In the polyester resin film-coated metal sheet obtained by the method of the invention, the biaxially oriented crystals lose their orientation only in the vicinity of the interface of the resin with the metal sheet, resulting in a thin layer of unoriented, amorphous resin in this part, while the crystals of the surface layer remain biaxially oriented, so that a two-layer structure is obtained, giving excellent adhesion, corrosion-resistance and resistance to chemicals in working.

Generally speaking, because it has oriented crystals, and acts as a barrier against the passage of moisture and various ions, PET-BO has been widely used in the field of packaging materials. It has been much used also, because of mechanical characteristics and its resistance to corrosion and its electrical insulation properties, in the magnetic tape and electrical insulation fields. However, this high level of crystalline orientation also meant that it could not adhere to the material (on to which it was to be coated) without the use of an adhesive agent. On the other hand, the unoriented, amorphous PET resin obtained by heating PET-BO to or above its melting-point and then rapidly cooling it has such excellent adhesive force that, as indicated

in published Japanese Patent No. Sho 49-34180 (=34180/74), it can actually be used to bind metal sheets together. But this unoriented, amorphous PET resin has the disadvantage that its barrier properties against the passage of moisture and various ions are markedly lower, and its mechanical strength also is much reduced. Thus the properties of PET resin differ considerably according to whether or not its crystals are oriented.

The reasons why the polyester resin film-coated metal sheet obtained by the method of the invention has such excellent adhesion and corrosion-resistance in working are believed to be that a thin layer is formed of unoriented, amorphous PET resin, which as stated above provides very good adhesion to the surface in contact with the metal sheet; that above this there is a layer of PET-BO, which has barrier properties against moisture and various ions and also possesses excellent mechanical characteristics; and that there is a good balance between the two.

The polyester resin film-coated metal sheet of the invention has numerous excellent characteristics, such as good adhesion and corrosion-resistance in working, heat-resistance, electrical insulation, etc., and it can be applied not only as a material for tins (tin lids, drawn tins, twice-drawn tins, etc.), but also (utilizing the insulating and heat-resistant properties of PET resin) for the components of electrical products.

The invention will now be explained in greater detail. First, the PET-BO film is a polycondensate of polyethylene glycol and terephthalic acid. The film is formed after extrusion working by a known method after which it is oriented in the lengthwise and transverse directions, and it then undergoes a thermal fixing process. There is no particular restriction on the thickness of the film, but 5-300 μ m is preferable. If it is less than 5 μ m thick, laminating workability is impaired, and it also becomes extremely difficult to achieve the right balance, after lamination, between the unoriented, amorphous PET resin layer and the biaxially oriented PET layer. If the thickness of the film exceeds

300µm, on the other hand, characteristics such as corrosion-resistance in working and electrical insulation properties are preserved, but it is no longer so economic. Various additives such as heat and light stabilizers, anti-oxidants, pigments, antistatic agents, etc. may be added as required to films obtained in this way, or they may be activated by, for example, corona discharge treatment, with a view to improving their adhesion.

Next, examples of the metal sheet used in the invention are: steel sheet, in sheet or coil form, steel foil, iron foil, aluminium sheet or foil, or surface-treated metal sheet. The following are particularly suitable, because of their good adhesion to the PST-30 film: electrolytically chromate-treated steel sheet with a two-layer structure consisting of an upper layer of metal chrome and a lower layer of hydrate chrome oxide; steel sheet with very thin tin plating; steel sheet with a very thin coating of iron-tin alloy; steel sheet with a very thin plating of chrome; nickel-plated steel sheet; copper-plated steel sheet; zinc-plated steel sheet; steel sheet coated with hydrate chrome oxide; steel sheet treated with an organic substance, having a polar group such as a carboxylic group or a chelate structure; aluminium sheet treated with phosphate, chromate or an organic substance. Also suitable are two-layer and three-layer coated steel sheet, and alloy-plated and composite-plated steel sheet. Particular examples are steel sheet which has been chromate-treated, phosphate-treated, chrome/chromate-treated, or steel sheet plated with the metals mentioned and treated with an organic substance; steel sheet plated with two or three layers of the metals mentioned, or with an alloy such as nickel-tin; steel sheet with composite zinc plating including a small amount of at least one of nickel, cobalt, iron, chrome and molybdenum in metal form or in a chemical compound.

Next, the temperature of the metal sheet immediately before the PST-30 film is laminated, which is one of the important elements in the invention, must be in the range from the melting-point of the PST-30

film (T_m) to $(T_m+100)^{\circ}\text{C}$. Note: the term 'melting-point' (T_m) used here is found from the heat-absorption peak on a differential scanning calorimeter (DSC) for a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, the point indicating the maximum depth of the peak being taken as T_m . If the temperature of the metal sheet is lower than T_m , the PET-BO film will not become sufficiently unoriented and amorphous at the interface where, on lamination, it comes into contact with the metal sheet, with the result that sufficient adhesive force will not be obtained. If on the other hand the metal sheet is heated to above $(T_m+100)^{\circ}\text{C}$, the greater part of the laminated PET-BO film will become unoriented and amorphous, with consequent deterioration in such characteristics as corrosion-resistance in working, electrical insulation properties, etc. Also, the shape of the metal sheet, i.e. its evenness, will be impaired if it is heated to over $(T_m+100)^{\circ}\text{C}$.

Another important element in the invention is the surface temperature of the laminating roll when the the PET-BO film is laminated to the metal sheet. The formation of the two-layer structure of the PET-BO film in the invention is determined primarily during the short time in which the PET-BO film is in contact with the nip of the laminating roll. When the PET-BO film has been laminated to the metal sheet, which has been heated to a high temperature, a temperature gradient occurs in the PET-BO film, with a high temperature on the metal sheet side and a low temperature on the laminating roll side. During its passage through the laminating roll, this temperature gradient continues to be produced in the PET-BO film, and the temperature of the metal sheet falls, by reason of heat-absorption from the laminating roll and because of the fusion of the oriented crystals of the PET film. In the instant that the laminated metal sheet emerges from the nip of the laminating roll, the temperature gradient in the PET-BO film ceases to exist, and the temperature of the film matches that of the metal sheet. During the passage through the laminating roll, therefore, the temperature of the metal sheet must be lowered to below the temperature at which the biaxial orientation of the PET-BO film begins to break down (T_0). A particularly important factor in creating this condition is the surface temperature of the laminating roll. Specifically, the surface temper-

ature of the laminating roll must be controlled to 30-130°C, and preferably to 50-150°C. If the surface temperature of the laminating roll rises above 180°C, the biaxial orientation of the crystals will break down, when the PET-30 film is laminated to the metal sheet, over the whole of the entire layer of film (though the extent to which this occurs will depend on the thickness of the film), with consequent impairment of corrosion-resistance in working and electrical insulation properties. On the other hand, any attempt to lower the surface temperature of the laminating roll to below 30°C would involve installing an external cooler especially for the laminating roll, which is not desirable because of the extra plant required. This control of the surface temperature of the laminating roll becomes even more important when the laminating speed is raised. Chrome-plated or ceramic or rubber rollers may be used for the laminating roll, but for laminating at high speed and to produce a pleasing appearance, rubber rolls are best. There is no particular restriction on the material to be used for the rubber roll, but a silicone roll is preferable.

The cooling conditions after the PET-30 film has been laminated to the metal sheet are also important in the invention. The metal sheet, with its coating of polyester resin film, must be cooled to below 100°C within 10 seconds after lamination. If it is kept at above 100°C for any length of time, the layer of unoriented, amorphous PET that was produced at the interface with the metal sheet at the lamination stage will become coarsely spherulitic, leading to reduced adhesion and corrosion-resistance in working. There is no particular restriction on the method of rapid cooling, but water-spraying is preferable.

As for heating the metal sheet, methods that may be cited include hot air heat transfer, resistance heating, induction heating, heat transfer by heating roll, etc., and there is no particular restriction, but when plant cost, the need to keep the plant as simple as possible, and the desirability of achieving a rise in temperature in a very short time are taken into consideration, the heating roll method is preferable.

Another important factor is the amount of unoriented, amorphous PET resin produced when the PET-BO film is laminated to the metal sheet. The thickness of the PET-BO resin must be 15-95% of the whole layer of PET resin. If it is more than 95%, adhesion in working is impaired, with peeling liable to occur during deep drawing, in particular. If on the other hand it is less than 15%, there is a very marked deterioration in workability, corrosion-resistance and electrical insulation properties. Thus the amount of biaxially oriented crystals remaining is important, and this amount may be found by birefringence, the density method, or X-ray diffraction, etc. By X-ray diffraction (for example) it is found as follows.

- (1) The X-ray diffraction intensities of the PET-BO film before lamination and of the PET film after lamination are measured over the range $2\theta = 20-30^\circ$.
- (2) The X-ray diffraction intensity curves at $2\theta = 20^\circ$ and $2\theta = 30^\circ$ are joined with a straight line, which is taken as the base line.
- (3) The heights of the sharp peaks appearing in the vicinity of $2\theta = 26^\circ$ are measured, from the base line.
- (4) If the height of the peak of the pre-lamination film is taken as I_a , and that of the post-lamination film as I_b , the amount of biaxially oriented crystals remaining is $I_a/I_b \times 100$.

[Embodiments]

The invention is explained in detail below with reference to embodiments.

Embodiment 1

A cold-rolled steel sheet of thickness 0.23mm was electrolytically degreased in a 70g/l solution of sodium hydroxide, acid-cleaned in a 100g/l solution of sulphuric acid, and washed in water. It was then

given cathode electrolytic treatment in a solution of 30g/l of anhydrous chromic acid and 1.5g/l of sodium fluoride, with current density of 20A/dm² and the temperature of the electrolyte at 30°C. It was then washed in warm water (30°C), and dried.

The 300mm-wide strip of electrolytically chromate-treated steel sheet, treated in this way, was laminated with PET-50 film of thickness 16μm (trade name: Lumilia, Toray Co.), continuously and on both sides, under the following conditions.

Method of heating strip steel sheet.....	Heating roll
Temperature of steel sheet immediately before lamination.....	290°C
Laminating roll.....	Silicone roll
Surface temperature of laminating roll.....	Max. 90°C
Time taken for laminated steel sheet to cool to below 100°C..	2 sec.

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated steel sheet obtained in this way was calculated by X-ray diffraction under the following conditions.

Diffraction conditions	Target: Cu
	Lamp voltage 40KV
	Lamp current 20mA

Method of calculating biaxial orientation

- (1) The X-ray diffraction intensities of the film before lamination and of the coated sheet after lamination were measured over the range $2\theta = 20-30^\circ$ in each case.
- (2) The X-ray diffraction intensity curves at $2\theta = 20^\circ$ and $2\theta = 30^\circ$ were joined with a straight line, which was taken as the base line.
- (3) The heights of the sharp peaks appearing in the vicinity of $2\theta = 26^\circ$ was measured, from the base line.

(4) With the height of the peak of the pre-lamination film being taken as Ia, and that of the post-lamination film as Ib, the amount of biaxially oriented crystals remaining was taken as $Ia/Ib \times 100$.

Embodiment 2

A cold-rolled steel sheet similar to that of Embodiment 1 was pre-treated in the same way as in Embodiment 1. It was then plated with tin ($0.3g/m^2$), using an electrolytic solution consisting of 25g/l of tin sulphate, 15g/l of phenol sulphonic acid (60% aqueous solution), and 2g/l of ethoxy- α -naphthol sulphonic acid, with current density of $20A/dm^2$ and electrolyte temperature of $40^\circ C$, and washed in water and dried. This 300mm-wide strip of tin-plated steel sheet, treated in this way, was laminated with PET-BO film of thickness $33\mu m$ (trade name: Lumilla, Toray Co.), continuously and on both sides, under the following conditions.

Method of heating strip steel sheet.....	Heating roll
Temperature of steel sheet immediately before lamination.....	$280^\circ C$
Laminating roll.....	Silicone roll
Surface temperature of laminating roll.....	$160^\circ C$
Time taken for laminated steel sheet to cool to below $100^\circ C$..	3 sec.

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated steel sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

Embodiment 3

A cold-rolled steel sheet similar to that of Embodiment 1 was pre-treated in the same way as in Embodiment 1. It was then plated with nickel ($0.6g/m^2$), using a Watts bath consisting of 40g/l of nickel chloride (6-hydrate), 250g/l of nickel sulphate (6-hydrate) and 40g/l of boric acid, with current density of $10A/dm^2$ and bath temperature of $45^\circ C$. After washing in water, it was chromate-treated in a 30g/l solution of sodium dichromate, with current density of $10A/dm^2$ and

electrolyte temperature of 45°C. This 300mm-wide strip of nickel-plated steel sheet, treated in this way, was laminated with PET-30 film of thickness 188µm (trade name: Lumilla, Toray Co.), continuously and on both sides, under the following conditions.

Method of heating strip steel sheet.....Heating roll
Temperature of steel sheet immediately before lamination.....350°C
Laminating roll.....Silicone roll
Surface temperature of laminating roll.....120°C
Time taken for laminated steel sheet to cool to below 100°C..8 sec.

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated steel sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

Embodiment 4

An aluminium sheet of thickness 0.30mm was given cathode electrolytic degreasing treatment in a 30g/l solution of sodium carbonate. After washing in water, it was immersed in a bath (temperature 25°C) consisting of 60g/l of phosphoric acid, 10g/l of chromic acid and 5g/l of sodium fluoride, washed in water, and dried. This 300mm-wide strip of aluminium sheet was laminated with PET-30 film of thickness 75µm (trade name: Diafoil, Diafoil Co.) continuously and on both sides, under the following conditions.

Method of heating strip aluminium sheet.....Heating roll
Temperature of alum. sheet immediately before lamination.....300°C
Laminating roll.....Silicone roll
Surface temperature of laminating roll.....40°C
Time taken for laminated alum. sheet to cool to below 100°C..1 sec.

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated aluminium sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

Embodiment 5 \

An aluminium sheet of thickness 0.30mm was given cathode electrolytic degreasing treatment in a 30g/l solution of sodium carbonate. After washing in water, it was given chromate treatment, using a 30g/l solution of sodium dichromate, washed in water, and dried. This 300mm-wide strip of aluminium sheet was laminated with PET-BO film of thickness 25 μ m (trade name: Diafoil, Diafoil Co.) continuously and on both sides, under the following conditions.

Method of heating strip aluminium sheet.....Heating roll
Temperature of alum. sheet immediately before lamination.....270°C
Laminating roll.....Silicone roll
Surface temperature of laminating roll.....120°C
Time taken for laminated alum. sheet to cool to below 100°C..5 sec.

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated aluminium sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

Comparative Example 1

Lamination was carried out using the same steel sheet and PET-BO film as in Embodiment 1, and under the same conditions except for the surface temperature of the laminating roll.

Surface temperature of laminating roll.....Max. 210°C

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated steel sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

Comparative Example 2

Lamination was carried out using the same steel sheet and PET-30 film as in Embodiment 1, and under the same conditions except for the cooling condition after lamination.

Time taken for laminated steel sheet to cool to below 100°...25 sec.

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated steel sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

Comparative Example 3

Lamination was carried out using the same aluminium sheet and PET-30 film as in Embodiment 4, and under the same conditions except for the laminating temperature.

Temperature of alum. sheet immediately before lamination.....255°C

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated aluminium sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

Comparative Example 4

Lamination was carried out using the same aluminium sheet and PET-30 film as in Embodiment 5, and under the same conditions except for the laminating temperature.

Temperature of alum. sheet immediately before lamination.....405°C

The amount of biaxially oriented crystals in the polyester resin film-coated aluminium sheet obtained in this way was found by X-ray diffraction, following the same procedure as in Embodiment 1.

The polyester resin film-coated metal sheets were evaluated by the test method indicated below. The test results are given in Table 1.

(1) Measurement of amount of plating/coating of metal sheet

This was measured by X-ray fluorimetry.

(2) Adhesion of metal sheet and polyester resin film

The polyester resin film-coated metal sheet was die-cut to a disc, which was then deep-drawn (drawing ratio 2.0) to form a cylindrical cup. This was then placed in boiling water (100°C) for one hour, after which the extent of peeling of the polyester resin film from the body was assessed in terms of five levels, from 'no peeling' = 5 points to peeling over whole surface = 1 point.

(3) Corrosion-resistance in working

50ml of citric acid, adjusted to pH 2.2, was placed in the cylindrical cup referred to in (1) above, which was then left for 30 days at 55°C, after which the amount of iron or aluminium eluted was measured. In each case a cup containing 3% NaCl was also left for 30 days at 55°C, after which the corrosion state was examined with the naked eye.

[Effect of the invention]

Metal sheet laminated on one side or both sides with PET-20 film has outstanding corrosion-resistance and adhesion in working. It can therefore be applied to a wide range of uses, including material for containers, construction material, and material for electrical parts.

Applicants	Toyo Kohan Kabushiki Kaisha
Agent	Attorney Tadashi Kobayashi (agent's stamp)

Table 1 Characteristics of embodiments of the invention

Embod. 1		Embod. 2	Embod. 3	Embod. 4	Embod. 5	Comp. Ex. 1	Comp. Ex. 2	Comp. Ex. 3	Comp. Ex. 4
Substrate	Steel sheet	Steel sheet	Steel sheet	Alum. sheet	Alum. sheet	Steel sheet	Steel sheet	Alum. sheet	Alum. sheet
Amount	*1 Cr ⁰ 0.11	*2 Sn 0.3	Ni 0.6	P 0.013		Cr ⁰ 0.11	Cr ⁰ 0.11	P 0.013	
of					Cr ^{0x} 0.017				
coat (g/m ²)	*1 Cr ^{0x} 0.015		Cr ^{0x} 0.004	Cr ^{0x} 0.015		Cr ^{0x} 0.015	Cr ^{0x} 0.015		Cr ^{0x} 0.015
Thickness of polyester resin film	16μm	38μm	188μm	75μm	25μm	16μm	16μm	75μm	25μm
Amount of biaxially oriented PET remaining (%)	15	60	85	70	50	3	15	98	0
Adhesive force	5	4	4	5	5	5	3	1	3
Citric acid eluted test (ppm)	0.02	None	None	None	None	9.5	2.6	-	35
Salt Corrosion						Partial	Partial		Partial
water of metal test sheet	No change	No change	No change	No change	No change	red rust	black-brown rust	-	pitting corrosion

NB *1 Cr⁰ indicates metal chrome; Cr^{0x}, chrome in hydrate chrome oxide.
 *2 Most of the plated Sn is changed by the heating to iron-tin alloy.